

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02822891. X

[51] Int. Cl.

B01J 25/00 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

C07C 51/235 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 1 日

[11] 公开号 CN 1729052A

[22] 申请日 2002. 10. 16 [21] 申请号 02822891. X

[30] 优先权

[32] 2001. 10. 18 [33] US [31] 60/330,226

[86] 国际申请 PCT/US2002/032953 2002. 10. 16

[87] 国际公布 WO2003/033140 英 2003. 4. 24

[85] 进入国家阶段日期 2004. 5. 18

[71] 申请人 孟山都技术公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 D·A·莫根斯特恩

J·P·科尔曼 J·M·奥尔曼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 7 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

用于伯醇脱氢以制备羧酸盐的方法和催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种制备羧酸盐的方法。该方法包括让催化剂与含有伯醇的碱性混合物接触。在一个实施方案中，该催化剂包括具有在其表面上的含铜活性相以及作为催化剂改性剂的铁的金属担载结构(优选含有至少约 10 重量%镍的金属海绵担载结构)。该担载结构可抵抗在脱氢反应条件下的变形。本发明还涉及具有含铜活性相和作为催化剂改性剂的铁的新型含镍催化剂，该催化剂例如可以用于上述方法。本发明进一步涉及制备这些催化剂的方法。

1、一种通过伯醇脱氢制备羧酸盐的方法，该方法包括：

让含有所述伯醇的碱性混合物与脱氢催化剂接触，所述催化剂含有在其表面上的含铜活性相、作为催化剂改性剂的铁和含镍的担载结构。

2、如权利要求1所述的方法，其中在所述催化剂表面上的活性相含有至少约50重量%铜。

3、如权利要求1所述的方法，其中所述催化剂含有约0.002-5重量%的作为催化剂改性剂的铁。

4、如权利要求3所述的方法，其中所述催化剂含有约0.05-3重量%的作为催化剂改性剂的铁。

5、如权利要求3所述的方法，其中所述催化剂含有约0.5-1.5重量%的作为催化剂改性剂的铁。

6、如权利要求1所述的方法，其中所述担载结构含有至少约10重量%镍。

7、如权利要求6所述的方法，其中所述催化剂包括含有所述活性相和所述铁催化剂改性剂的表层，所述表层含有约0.005-0.5g铜/g的所述担载结构。

8、如权利要求6所述的方法，其中所述催化剂在其表面上含有作为催化剂改性剂的约0.002-5重量%铁。

9、如权利要求6所述的方法，其中所述催化剂在其表面上含有作为催化剂改性剂的约0.05-3重量%铁。

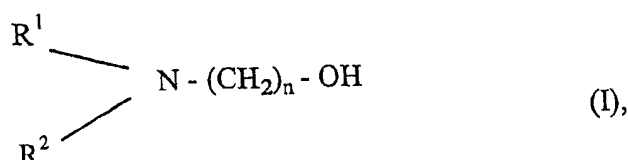
10、如权利要求6所述的方法，其中所述催化剂在其表面上含有作为催化剂改性剂的约0.5-1.5重量%铁。

11、如权利要求6所述的方法，其中担载结构包括金属海绵，表面活性相包括沉积在该金属海绵上的含铜外层。

12、如权利要求11所述的方法，其中铁催化剂改性剂作为外层沉积在金属海绵担载结构上。

13、如权利要求 6 所述的方法，其中该催化剂包括颗粒催化剂，其颗粒具有至少约 100MPa 的屈服强度。

14、如权利要求 1 所述的方法，其中所述伯醇包括对应于以下通式的化合物：



其中 n 是 2-20 的整数；以及 R^1 和 R^2 独立地是氢，烷基或取代的烷基。

15、如权利要求 14 所述的方法，其中 R^1 和 R^2 独立地是：氢； $-(\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_3)_m$ ， x 是 0 到约 19 的整数， m 是 1 或 2； $-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ ， y 是 1 到约 20 的整数； $(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ， z 是 1 到约 19 的整数；或膦酰甲基。

16、如权利要求 15 所述的方法，其中 n 是 2； R^1 是氢；和 R^2 是氢，烷基或取代的烷基。

17、如权利要求 16 所述的方法，其中 R^2 是烷基。

18、如权利要求 17 所述的方法，其中 R^2 是 $-(\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_3)_m$ 。

19、如权利要求 18 所述的方法，其中 R^2 是 $-\text{CH}_3$ 。

20、如权利要求 14 所述的方法，其中所述伯醇选自单乙醇胺，二乙醇胺和三乙醇胺。

21、如权利要求 14 所述的方法，其中所述羧酸盐包括亚氨基二乙酸、甘氨酸或 N -烷基-甘氨酸的碱金属盐。

22、如权利要求 14 所述的方法，其中所述方法进一步包括将所述羧酸盐进行膦酰甲基化，形成 N -(膦酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐。

23、如权利要求 22 所述的方法，其中所述方法进一步包括将所述 N -(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化为 N -(膦酰甲基)甘氨酸或其盐。

24、如权利要求 1 所述的方法，其中该方法进一步包括收集通过脱氢反应形成的氢气和将所述氢气转移到用于产生电能的燃料电池。

25、如权利要求 1 所述的方法，其中担载结构包括含有至少约 10 重量 % 镍和约 2-30 重量 % 铜的金属海绵载体。

26、如权利要求 25 所述的方法，其中所述催化剂包括含有所述含铜活性相和所述铁催化剂改性剂的表层，所述表层含有约 0.005-0.5g 铜/g 的所述担载结构。

27、如权利要求 25 所述的方法，其中所述铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.002-5 重量%。

28、如权利要求 25 所述的方法，其中所述铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.05-3 重量%。

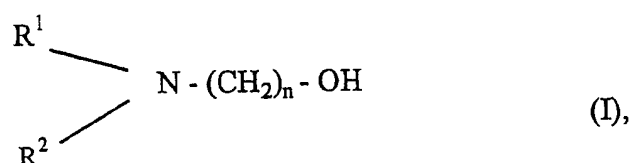
29、如权利要求 25 所述的方法，其中所述铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.5-1.5 重量%。

30、如权利要求 25 所述的方法，其中含铜活性相和铁催化剂改性剂构成了沉积在金属海绵担载结构上的外层。

31、如权利要求 30 所述的方法，其中所述外层通过包括所述担载结构的金属与铜离子之间的电化学置换反应的方法来沉积。

32、如权利要求 30 所述的方法，其中所述外层通过包括将铜金属化学镀覆在所述金属海绵载体上的方法来沉积。

33、如权利要求 25 所述的方法，其中所述伯醇包括对应于以下通式的化合物：



其中 n 是 2 - 20 的整数；以及 R^1 和 R^2 独立地是氢，烃基或取代的烃基。

34、如权利要求 25 所述的方法，其中所述伯醇选自单乙醇胺，二乙醇胺和三乙醇胺。

35、如权利要求 25 所述的方法，其中所述羧酸盐包括亚氨基二乙酸、甘氨酸或 N-烷基-甘氨酸的碱金属盐。

36、如权利要求 25 所述的方法，其中所述方法进一步包括将所述羧酸盐进行磷酰甲基化，形成 N-(磷酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐。

37、如权利要求 36 所述的方法，其中所述方法进一步包括将所述 N-(磷

酰甲基)亚氨基二乙酸氧化为 N-(膦酰甲基)甘氨酸或其盐。

38、如权利要求 25 所述的方法，其中该方法进一步包括收集通过脱氢反应生成的氢气和将所述氢气转移到用于产生电能的燃料电池。

39、如权利要求 1 所述的方法，其中所述担载结构包括含有至少约 50 重量%镍的金属海绵。

40、如权利要求 1 所述的方法，其中所述催化剂具有含有担载结构、表面活性相和作为催化剂改性剂的铁的多相结构，其中：

该担载结构含有至少约 10 重量%镍，

该表面活性相含有至少约 50 重量%铜，和

该铁催化剂改性剂占该催化剂的约 0.002-5 重量%。

41、一种通过伯醇的脱氢制备羧酸盐的方法，该方法包括：

将伯醇、碱和脱氢催化剂引入到反应区，形成脱氢反应混合物；和
将作为催化剂改性剂的铁源引入到所述脱氢反应混合物中。

42、如权利要求 41 所述的方法，其中所述脱氢催化剂包括在担载结构表面上的含铜活性相，和所述担载结构包括金属和含有至少约 10 重量%镍。

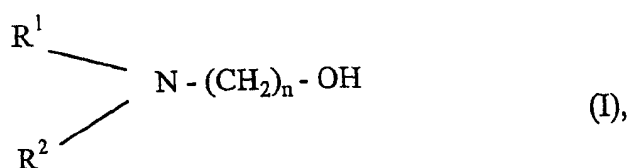
43、如权利要求 42 所述的方法，其中在担载结构表面上的活性相含有至少约 50 重量%铜。

44、如权利要求 42 所述的方法，其中担载结构包括金属海绵。

45、如权利要求 44 所述的方法，其中所述金属海绵担载结构含有至少约 10 重量%镍和约 2-30 重量%铜。

46、如权利要求 41 所要求的方法，其中所述铁源选自在浓氢氧化钠溶液中的 $\text{Na}_2(\text{FeO}_4)$ ，铁粉和碳钢，和铁氧化物的粉末。

47、如权利要求 41 所述的方法，其中所述伯醇包括对应于以下通式的化合物：



其中 n 是 2-20 的整数；以及 R^1 和 R^2 独立地是氢，烃基或取代的烃基。

48、如权利要求 41 所述的方法，其中所述伯醇选自单乙醇胺，二乙醇胺和三乙醇胺。

49、如权利要求 41 所述的方法，其中所述羧酸盐包括亚氨基二乙酸、甘氨酸或 N-烷基-甘氨酸的碱金属盐。

50、如权利要求 41 所述的方法，其中所述方法进一步包括将所述羧酸盐进行膦酰甲基化，形成 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸或其盐。

51、如权利要求 50 所述的方法，其中所述方法进一步包括将所述 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸氧化为 N-(膦酰甲基)甘氨酸或其盐。

52、如权利要求 41 所述的方法，其中该方法进一步包括收集通过脱氢反应生成的氢气和将所述氢气转移到用于产生电能的燃料电池。

53、一种催化剂组合物，包括在其表面具有含铜活性相和作为催化剂改性剂的铁的担载结构，所述担载结构包括金属和含有至少约 10 重量%镍。

54、如权利要求 53 所述的催化剂组合物，其中在所述催化剂表面上的活性相含有至少约 50 重量%铜。

55、如权利要求 53 所述的催化剂组合物，其中所述铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.002-5 重量%。

56、如权利要求 53 所述的催化剂组合物，其中所述铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.05-3 重量%。

57、如权利要求 53 所述的催化剂组合物，其中所述铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.5-1.5 重量%。

58、如权利要求 53 所述的催化剂组合物，其中所述担载结构包括含有至少约 10 重量%镍和约 2-30 重量%铜的金属海绵。

59、如权利要求 58 所述的催化剂组合物，其中所述金属海绵担载结构含有至少约 50 重量%镍。

60、如权利要求 53 所述的催化剂组合物，其中所述催化剂具有包括担载结构、表面活性相和铁催化剂改性剂的多相结构，其中：

该担载结构包括含有至少约 10 重量%镍的金属;

该表面活性相含有至少约 50 重量%铜; 和

该铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.002-5 重量%。

61、如权利要求 53 所述的催化剂组合物, 其中所述催化剂包括含有所述活性相和所述铁催化剂改性剂的表层, 所述表层含有约 0.005-0.5g 的铜/g 的所述担载结构。

62、如权利要求 53 所述的催化剂组合物, 其中担载结构包括金属海绵, 其中表面活性相和铁催化剂改性剂构成了沉积在该金属海绵上的外层。

63、如权利要求 62 所述的催化剂组合物, 其中所述外层通过包括在所述载体的金属和铜离子之间的电化学置换反应的方法来沉积。

64、如权利要求 62 所述的催化剂组合物, 其中所述外层通过包括将铜金属化学镀覆在所述金属海绵担载结构上的方法来沉积。

65、如权利要求 53 所述的催化剂组合物, 其中所述催化剂包括颗粒催化剂。

66、如权利要求 53 所述的催化剂组合物, 其中所述担载结构包括金属海绵, 和所述催化剂的特征在于通过包括将含铜活性相和铁催化剂改性剂沉积在含有至少约 60 重量%镍和约 2-30 重量%铜的金属海绵担载结构的表面上的方法来生产。

67、如权利要求 66 所述的催化剂组合物, 其中通过包括担载结构的金属与铜和铁离子之间的电化学置换反应的方法将所述含铜活性相和所述铁催化剂改性剂沉积到所述金属海绵担载结构的表面上。

68、一种制备氧化催化剂的方法, 该方法包括将含铜活性相和铁催化剂改性剂沉积到包括金属和含有至少约 10%镍和约 2-30%铜的担载结构的表面上。

69、如权利要求 68 所述的方法, 其中所述方法进一步包括让所述金属担载结构与还原剂在沉积所述含铜活性相之前接触。

70、如权利要求 68 所述的方法, 其中通过包括在将铁沉积到该催化剂表面上之前进行担载结构的金属与铜离子之间的电化学置换反应的方法来

将所述含铜活性相沉积到所述金属担载结构的表面上。

71、如权利要求 68 所述的方法，其中通过包括在将铁沉积到催化剂表面上之前进行化学镀覆的方法来将所述含铜活性相沉积到所述金属担载结构的表面上。

用于伯醇脱氢以制备羧酸盐的方法和催化剂

本发明的领域

本发明涉及制备羧酸盐的新型方法。更尤其，本发明涉及使用还含有能提供所需特性如耐久性的其它金属的含铜催化剂的伯醇（尤其氨基醇，如二乙醇胺）脱氢以制备羧酸盐（如亚氨基二乙酸二钠）的方法。本发明还一般涉及可用于这种方法的新型含铜催化剂，和制备这些催化剂的方法。

本发明的背景

羧酸盐可用于各种各样的应用。例如，亚氨基二乙酸的盐可以进行磷酰甲基化，形成 N-(磷酰基甲基)亚氨基二乙酸（“PMIDA”），它进而可以氧化成 N-(磷酰基甲基)甘氨酸（在农用化学品工业中称为“草甘膦”）。例如参看 Gentilcore, U.S. 专利 No. 4,775,498（公开了亚氨基二乙酸的盐进行磷酰甲基化的方法）；Ebner 等人, PCT/US99/03402（公开了氧化 PMIDA 的方法）。例如，次氨基三乙酸的盐是优异的螯合剂，因此可以用作洗涤剂增效剂，水软化剂，擦洗剂，染色助剂，纸张涂层剂，结垢抑制剂，以及防皂变质剂。许多羧酸盐（例如甘氨酸的盐，亚氨基二乙酸的盐等）还可以被中和成它们的相应的酸，然后例如用作螯合剂；用于食品制备；以及作为制备药品、农用化学品和杀虫剂的原料。例如参看 Franz 等人, Glyphosate: A Unique Global Herbicide (ACS Monograph 189, 1997), 234-41 页（公开了甘氨酸和亚氨基二乙酸化合物作为形成 N-(磷酰甲基)甘氨酸的原料的用途）。

很早就已经知道，羧酸盐可以通过使用含铜或含银的催化剂将醇脱氢而由伯醇制备。在 1945 年，Chitwood 首先报道了通过使用含铜催化剂（具体地说，铜金属或氧化铜，据报道后者在反应条件下被还原为铜金属）或

含银催化剂（具体地说，银金属或氧化银，据报道后者在反应条件下被还原为银金属）在碱性环境中（具体地说，在含有氢氧化钾的混合物中）氧化伯醇（具体说是单乙醇胺）形成羧酸盐（具体说是甘氨酸的钾盐）的方法。参看 Chitwood, U.S.专利 No.2,384,817。然而，Chitwood 报道，含铜化合物对于该反应是不利的，因为铜随时间迁移而凝结，从而引起含铜化合物具有短的最高催化活性持续时间。Chitwood 还报道，含银化合物具有相对低的活性（氧化银据报道也随时间迁移而凝结）。

在 1988 年，Goto 等人报道了通过在碱性溶液（具体地说，含有碱金属或碱土金属的氢氧化物的水溶液）中使用阮内铜氧化乙醇胺化合物来形成羧酸盐的方法。参看 Goto 等人, U.S.专利 No.4,782,183。Goto 等人报道，当将单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺脱氢以分别形成甘氨酸、亚氨基二乙酸和次氨基三乙酸的盐时具有至少 94.8%的选择性。然而阮内铜是不利的，因为（象 Chitwood 的含铜化合物一样）阮内铜随时间迁移而钝化。参看例如 Franczyk, U.S.专利 No.5,292,936，表 1（显示了阮内铜的反应时间在 9 个循环后从 4 小时增加到 8 小时）。

已经报道了解决当用于将伯醇脱氢时含铜催化剂的不稳定性的各种进展。虽然这些进展利用了工业上更有活力的铜催化剂，但它们的结果仍然不令人完全满意。

例如，Franczyk 报道，含铜催化剂（尤其阮内铜）可以通过使用还含有 50 - 10,000ppm 的选自铬、钛、铌、钽、锆、钒、钼、钨、钴、镍、铋、锡、锑、铅和锗中的一种或多种其它金属的这种催化剂来稳定，其中钒、铬和钼是更优选的金属。参看 Franczyk, U.S.专利 Nos.5,292,936; 5,367,112; 和 5,739,390。虽然这些金属往往给铜催化剂赋予了稳定效果，该效果常常随时间的流逝而降低。例如参看 Franczyk 专利，表 2（显示了在 25 个循环后反应时间从 5.8 小时降低到 8.0 小时）和表 4（显示了在 12 个循环之后反应时间从 3.1 小时降低到 5.5 小时）。这种降低至少部分归因于在使用催化剂时这些金属往往随时间迁移而浸出，尤其在伯醇或脱氢产物是螯合剂（例如亚氨基二乙酸的盐）的情况下，

Ebner 等人报道了使用担载于耐碱载体（尤其碳载体）上的含铜催化剂将伯醇脱氢以制备羧酸盐的方法。参看 Ebner 等人，U.S.专利 No.5,627,125。该催化剂还含有约 0.05-10 重量%的贵金属以将铜固定和分散于载体上。虽然 Ebner 等人报道，与先前公开的含铜催化剂相比，用他们的催化剂缩短了反应时间，但由于需要贵金属将铜固定于载体上，所以他们的催化剂的成本很高。另外，由于碳载体引起的 Ebner 等人的催化剂的体积增加在某些情况下会使催化剂处理变得麻烦，从而减少了生产量。此外，Ebner 等人的催化剂常常随使用时间的延长而损失活性（尽管钝化速度通常低于 Franczyk 催化剂的钝化速度）。例如参看 Ebner 等人，表 1（显示了在 9 个循环之后反应时间从 103 分钟增加到 105 分钟）和表 2（显示了在 8 个循环之后反应时间从 61 分钟增加到 155 分钟）。与 Franczyk 催化剂一样，该问题往往尤其在伯醇或脱氢盐产物是螯合剂的情况下发生。

其它报道的含铜催化剂含有非碳载体，如 SiO_2 ， Al_2O_3 ， TiO_2 ， ZrO_2 等。例如参看，Akzo Nobel, WO 98/13140（披露了由铜/ ZrO_2 组成的催化剂）。然而，这些载体在当伯醇脱氢时正常存在的反应条件下往往易于受到磨耗的损失，因此通常没有 Ebner 等人的碳载体适合。该易磨耗性往往还引起这些载体表现出低劣的过滤特性。

还已经报道了含铜和含银催化剂在其它类型的氧化反应中的用途。然而，申请人不知道有任何这些公开物解决了在包括伯醇脱氢以形成羧酸盐的方法中与含铜或含银催化剂有关的问题。

Bournonville 等人报道使用含有 0.1 - 10 重量%的铜、银、金、锡、铅、锌、镉、铟或锗的阮内镍催化剂将仲醇脱氢来形成酮的方法。参看 Bournonville 等人，U.S.专利 No.4,380,673。然而，该反应没有形成羧酸盐 - 形成羧酸盐将进一步需要裂解羰基的烷基和随后将含羟基的盐连接于该羰基。另外 Bournonville 等人报道，他们的反应通过阮内镍催化，以及其它金属（例如铜或银）的功用是抑制氢解副反应。参看 Bournonville 等人，第 3 栏，45 - 47 行。这与使用铜催化剂如阮内铜的伯醇脱氢反应形成对照，其中后者的催化活性主要通过催化剂表面附近的铜原子来提供。

Yamachika 等人报道了通过在酸和已用铜盐溶液预处理的阮内镍的存在下还原苄腈类来形成苯甲醛类化合物的方法。参看 Yamachika 等人, U.S.专利 No. 4,500,721。Yamachika 等人披露, 催化剂预处理的条件应该足以形成含有 5-80 重量% (更优选 10-60 重量%) 的铜的催化剂。Yamachika 等人报道, 铜的存在增加了反应过程中的苯甲醛类的收率。然而, 该反应在酸性环境中进行, 不涉及伯醇 (或任何其它醇) 的脱氢, 以及没有形成羧酸盐。

因此, 虽然已经报道了使用含铜催化剂将伯醇转化为羧酸盐的积极进展, 但仍然需要使用具有高表面积、具有高活性和表现了长期使用稳定性 (即保持其活性) 的催化剂的更经济的液相方法。在伯醇底物和/或羧酸盐产物为螯合剂 (例如亚氨基二乙酸的盐) 的情况下尤其存在着该需求。

由伯醇脱氢生成的氢还可以利用, 尤其在生产燃料电池中应用。例如, W.H. Cheng 在 Acc. Chem. Rev., vol.32, 685-91(1999)中描述了伯醇如甲醇转化为作为各种应用、最通常汽车应用中氢燃料电池的安全而便于运输的來源的氢的方法。因此, 本发明的用于伯醇脱氢的更经济的液相方法还可以获得由伯醇生产氢的更经济的方法。

本发明的概述

本发明一方面提供了用于将伯醇脱氢以形成羧酸盐的新型改进液相方法, 尤其即使在含一种或多种螯合剂的机械搅拌碱性液体中也保持其活性的催化剂的这种方法; 其中可以使用经济有利的催化剂的改进方法 (例如, 无需存在昂贵的贵金属的催化剂); 使用具有高表面积 (例如至少约 $20\text{m}^2/\text{g}$, 更通常至少约 $35\text{m}^2/\text{g}$) 的催化剂的改进方法; 使用比含有担载于碳上的铜的传统催化剂具有更少的体积/单位铜表面积的含铜催化剂的改进方法; 和其中减少了不希望有的副反应和增加了对所需羧酸盐产物的选择性的改进方法。此外, 本发明还提供了例如可以用于液相氧化反应、尤其将伯醇转化为羧酸盐的液相脱氢反应的新型改进含铜催化剂; 无需存在昂贵的贵金属的改进含铜催化剂; 具有高表面积的改进含铜催化剂; 即使在含一种或

多种螯合剂的机械搅拌碱性液体中也保持其长期使用活性的改进含铜催化剂；比含有担载于碳上的铜的传统催化剂具有更少的体积/单位铜表面积以使得它们更容易过滤的改进含铜催化剂；和比含有铜或含有担载于碳载体上的铜的传统催化剂具有更高的耐磨耗性的改进含铜催化剂。

因此，简而言之，本发明涉及通过伯醇脱氢来制备羧酸盐的方法。该方法包括让含有伯醇的碱性混合物与含有在其表面上的含铜活性相(active phase)、作为催化剂改性剂的铁和含镍的担载结构的脱氢催化剂接触。在一个优选实施方案中，该催化剂的担载结构包含至少约 10 重量%的镍。在另一个优选的实施方案中，催化剂的担载结构包括含有至少约 10 重量%镍和约 2-30 重量%铜的金属海绵载体。

本发明进一步涉及通过伯醇的脱氢来制备羧酸盐的方法。该方法包括将伯醇、碱和脱氢催化剂引入到反应区，形成脱氢反应混合物。然后将铁源作为催化剂改性剂引入到脱氢反应混合物中。在一个优选的实施方案中，脱氢催化剂包括在金属载体表面上的含铜活性相，其中金属载体包括至少约 10 重量%镍。

本发明此外涉及制备亚氨基二乙酸二钠盐的方法。该方法包括将脱氢催化剂与含有碱金属氢氧化物和二乙醇胺的含水混合物接触。该催化剂包括在含有至少约 50 % 镍的金属载体的表面上的含铜活性相和作为催化剂改性剂的铁。

还进一步，本发明涉及新型含铜氧化催化剂。这里使用的术语“氧化”包括、但不限于脱氢反应。在一个实施方案中，本发明涉及包括在其表面上具有含铜活性相和作为催化剂改性剂的铁的担载结构的催化剂组合物，其中该担载结构包括金属和含有至少约 10 重量%镍。

在另一个实施方案中，该催化剂组合物具有包括担载结构、表面活性相和铁催化剂改性剂的多相结构，其中该担载结构包含含有至少约 10 重量%镍的金属，表面活性相含有至少约 50 重量%铜，以及铁催化剂改性剂占催化剂的约 0.002-5 重量%。

在另一个实施方案中，该催化剂组合物包括金属海绵载体，以及该催

化剂的特征在于通过包括在含有至少约 60 重量%镍和约 2-30 重量%铜的金属海绵载体的表面上沉积含铜活性相和铁催化剂改性剂的方法来生产。

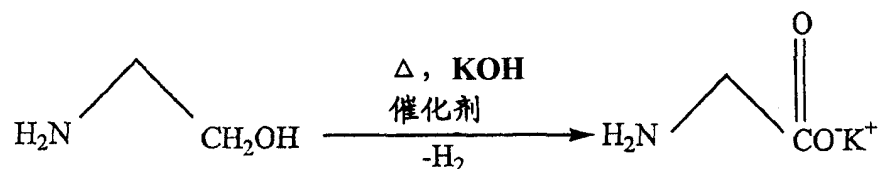
再进一步,本发明涉及制备氧化催化剂的方法。该方法包括将含铜活性相和铁催化剂改性剂沉积到含有至少约 10 % 镍和约 2-30 % 铜的金属载体的表面上。

本发明的其它目的和特征部分将是显而易见的和部分在下文中指出。

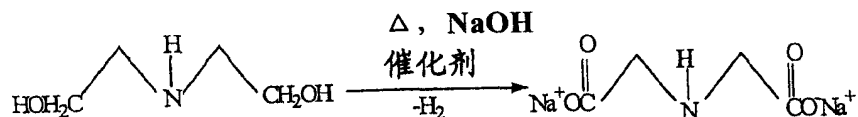
优选实施方案的描述

本发明的方法一般可以用于将任何伯醇转化为羧酸盐。这里使用的“伯醇”是含有与键接两个氢原子的碳连接的羟基的任何醇,即 $R-CH_2OH$ 。

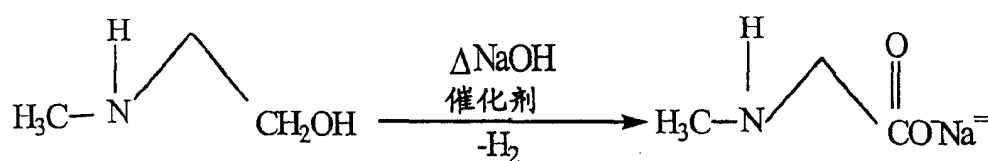
本发明的方法将伯醇脱氢,同时获得了羧酸盐和氢气。通常,该反应在含有伯醇、碱和含铜或含银催化剂的加热反应区中进行。该反应的一个例子是单乙醇胺在含有 KOH 的加热反应区中的脱氢,形成了氢气和甘氨酸的钾盐:



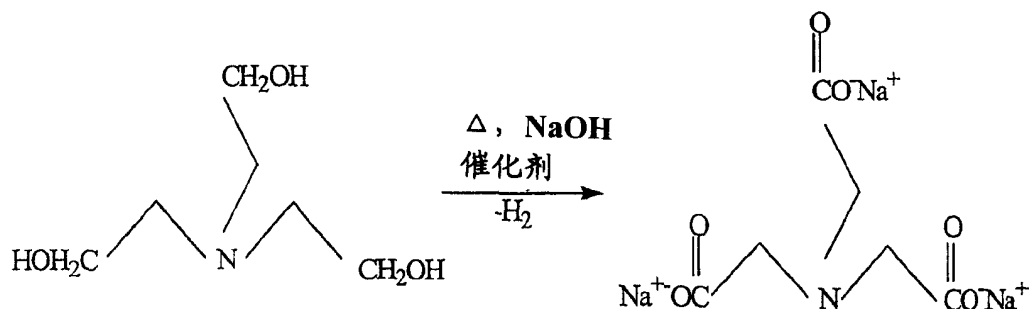
该反应的另一个例子是二乙醇胺(在本领域中时常描述为“DEA”)在含有 NaOH 的加热反应区中脱氢,形成氢气和亚氨基二乙酸二钠(在本领域中时常描述为“DSIDA”)。



另一例子是 N-烷基-单乙醇胺脱氢,形成 N-烷基-甘氨酸的盐。该烷基例如可以是甲基($-\text{CH}_3$)。在该情况下,脱氢产物将是 N-甲基-甘氨酸的盐(即肌氨酸的盐):



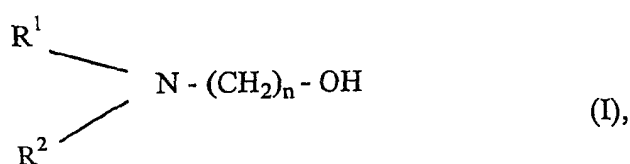
还有一个例子是三乙醇胺脱氢，形成次氨基三乙酸的盐：



A、优选的伯醇底物

本发明的方法尤其适用于含有氨基或具有反应性并易于发生副反应的其它官能团的伯醇。尤其， β -氨基醇易于发生 C-N 键的脱氢和后续的脱烷基化，因此导致形成通常不希望有的副产物。

在本发明的一个实施方案中，伯醇是链烷醇胺（即其中胺官能团的氮直接与烷基醇的碳键接的化合物）。在该实施方案中，伯醇优选是通式 (I) 的化合物：



其中 n 是 2-20 的整数；以及 R^1 和 R^2 独立的是氢，烷基，或取代烷基。

烷基可以是仅仅由碳和氢组成的任何基团。该烷基可以是支化或非支化的，可以是饱和或不饱和的，以及可以包括一个或多个环。适合的烷基包括烷基、链烯基、炔基和芳基。它们还包括被其它脂族或环状烷基取代的烷基、链烯基、炔基和芳基，例如烷芳基、链烯基芳基和炔基芳基。

取代烷基可以是任何烷基，其中至少一个氢原子被除了氢以外的原子或含有至少一个非氢原子的原子的基团取代。例如，该氢原子可以被卤素原子如氯或氟原子取代。该氢原子另外可以被氧原子或含氧原子的基团取

代, 例如形成羟基, 醚, 酯, 酸酐, 醛, 酮, 或羧酸。该氢原子还可以被含有氮原子的基团置换, 例如形成了酰胺或硝基。另外, 该氢原子可以被含有硫原子的基团取代, 例如形成了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。

一般, R^1 和 R^2 独立地是: 氢; $-(\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_3)_m$, x 是 0 到约 19 (尤其 1-6, 甚至更尤其 1) 的整数, m 是 1 或 2; $-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$, y 是 1 到约 20 (尤其 2-6) 的整数; $(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, z 是 1 到约 19 (尤其 1-5) 的整数; 或磷酰甲基。

在一些优选的实施方案中, R^1 和 R^2 均是氢 (即, 在通式(I)中所示的胺官能团是伯胺)。这种醇的一个例子是单乙醇胺。

在其它优选的实施方案中, R^1 是氢和 R^2 是烃基或取代烃基 (即, 在通式(I)中所示的胺官能团是仲胺)。其中 R^2 是烃基的伯醇的实例包括 N-甲基乙醇胺, N-乙基乙醇胺, N-异丙基乙醇胺, N-丁基乙醇胺, 和 N-壬基乙醇胺。其中 R^2 是取代烃基的伯醇的实例包括其中 R^2 是 $-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ 和 y 是 1 到约 20 (更优选 1-6) 的整数的伯醇。这种醇的例子是二乙醇胺。其中 R^2 是取代烃基的伯醇的其它例子包括 N-(2-氨基乙基)乙醇胺, N-(3-氨基丙基)乙醇胺, N-(羧甲基)乙醇胺, 和 N-(磷酰甲基)乙醇胺。N-取代乙醇胺例如可以使用本领域已知的各种方法来制备。例如, 酮可以与单乙醇胺在 H_2 、溶剂和贵金属催化剂的存在下缩合。该反应例如描述在 Cope, A.C. 和 Hancock, E.M. J.Am.Chem. Soc., 64, 1503-6 (1942) 中。N-取代的乙醇胺还可以通过将单取代胺 (如甲胺) 和环氧乙烷结合, 形成单取代乙醇胺来制备。该反应例如由 Y. Yoshida 描述在日本专利申请 No.95-141575 中。

在又一个优选的实施方案中, R^1 和 R^2 二者独立地是烃基或取代烃基 (即在通式(I)中所示的胺官能团是叔胺)。其中 R^1 和 R^2 独立地是烃基的伯醇的实例包括 N,N-二甲基乙醇胺, N,N-二乙基乙醇胺, 和 N,N-二丁基乙醇胺。其中 R^1 是烃基和 R^2 是取代烃基的伯醇的实例包括其中 R^2 是 $-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ 和 y 是 1 到约 20 (更优选 1-6) 的整数的伯醇。这种醇例如包括 N-甲基二乙醇胺, N-乙基二乙醇胺, N-异丙基二乙醇胺, 和 N-丁基二乙醇胺。其中 R^1 是烃基和 R^2 是取代烃基的伯醇的其它实例包括 N-乙

基,N-(2-氨基乙基)乙醇胺; N-乙基,N-(2-氨基乙基)乙醇胺; 和 N-甲基,N-(3-氨基丙基)乙醇胺。其中 R^1 和 R^2 独立地是取代烃基的伯醇的实例包括其中 R^1 和 R^2 独立地是 $-(CH_2)_y-OH$ 和 y 是 1 到约 20 (更优选 1-6) 的整数的伯醇。这种醇的实例是三乙醇胺。其中 R^1 和 R^2 独立地是取代烃基的伯醇的其它实例包括四(2-羟乙基)乙二胺和 N-(酞酰甲基),N-(羧甲基)乙醇胺。

B、催化剂

根据本发明已经发现, 铜的软度是许多传统含铜催化剂 (尤其铜海绵催化剂, 如由 Goto 等人在 U.S. 专利 No.4,782,183 中所述的那些) 随时间迁移而钝化的原因的至少之一。更具体地说, 当使用这些催化剂时, 它们的表面往往变形和损失了表面积, 以及催化剂颗粒本身往往附聚 (该附聚进而减少了反应剂进入催化剂活性部位的通路)。当在搅拌釜反应器中使用传统催化剂时 (或另外经受机械搅拌), 这些效应是尤其显著的。表面积的损失和催化剂颗粒的附聚均减少了催化剂的表面积, 从而降低了催化剂的活性。然而, 根据本发明已经发现, 钝化的速度可以通过将铜与能至少部分向铜提供增强特性以使铜成为更耐久的催化剂的至少一种其它金属结合来显著降低。

1、包括担载于金属载体上的铜的催化剂

在本发明的一个实施方案中, 该催化剂包括在内担载结构的表面上的含铜活性相。优选地, 该担载结构可在脱氢反应条件下耐变形。该催化剂可以包括均相结构如单相合金, 或具有一个以上分立相的多相结构。因此, 该含铜活性相可以作为分立相如铜镀层或外层(outer stratum)、作为表层(surface stratum)或作为均相结构的一部分存在于担载结构的表面上。值得指出的是, 在含铜活性相构成催化剂外层的的情况下, 内担载结构可以全部或部分被含铜活性相覆盖。

通常, 含铜活性相的铜浓度是至少约 50 重量%铜, 更优选至少约 75 重量%铜, 还更优选至少约 90 重量%铜, 和最优选至少约 95 重量%铜。当含铜活性相作为表层、外层或作为分立相或镀层存在时, 载体的表面优选包括约 0.005-0.5g (更优选约 0.03-0.5g, 还更优选约 0.08-0.35g) 的铜/g

的所述金属载体。换句话说,该催化剂优选以约 0.005-0.5g (更优选约 0.03-0.5g, 还更优选约 0.08-0.35g) 铜/g 金属载体的浓度含有沉积在金属载体表面上的铜。

a. 担载结构

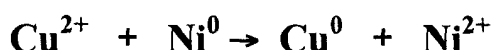
担载结构可以包括适于担载含铜活性相的任何材料, 优选具有高于铜的拉伸强度和/或屈服强度的任何非脆性材料。一般, 担载结构包括金属载体。适合的金属载体可以包括各种各样的组成。然而, 一般至少约 10 重量%的金属载体是非铜金属。在一个特别优选的实施方案中, 至少约 50 重量% (更优选至少约 65 重量%, 约 80 重量%, 约 85 重量%或甚至至少约 90 重量%) 的金属载体是非铜金属 (该非铜金属可以包括单一金属或多种金属)。另外, 在另一个特别优选的实施方案中, 至少约 50 重量% (更优选约 60-80 重量%) 的金属载体是铜。

用于制备金属载体的金属或合金优选具有高于单独的铜的拉伸强度和/或屈服强度。特别优选的是, 该组合物具有高于约 70MPa, 更优选高于 100MPa, 还更优选至少 110MPa 的屈服强度。还特别优选的是, 该组合物具有高于 221MPa, 更优选高于 275MPa, 还更优选高于 300MPa 的拉伸强度。例如含有 70 重量%铜和 30 重量%锌的组合物据报道具有 124MPa 的屈服强度和 331MPa 的拉伸强度; 含有 90 重量%铜和 10 重量%镍的组合物据报道具有 110MPa 的屈服强度和 303MPa 的拉伸强度; 以及含有 70 重量%铜和 30 重量%镍的组合物据报道具有 138MPa 的屈服强度和 372MPa 的拉伸强度。参看 A.S. Krisher 和 O.W. Siebert, Perry's Chemical Engineers's Handbook, 23-42 到 23-49 页(第 6 版, R.H. Perry, D. Green, 和 J.O. Maloney, eds, McGraw Hill, New York, NY 1984)。

在许多情况下, 优选的是, 在该载体中的非铜金属在该方法的碱性 (和通常螯合) 环境中是相对无反应性的。这种金属例如包括镍, 金, 钯和铂。在这些金属当中, 镍一般是更优选的, 因为例如: (1) 镍的成本一般低于其它金属, 和 (2) 将铜沉积到含镍载体上一般比将铜沉积到含有大量的其它列举的金属的载体上更容易。例如, 可以使用简单的电化学置换沉积法

将铜沉积到含镍载体上。然而，还有可以通常用于将铜沉积到含金、钯和/或铂的载体上的其它技术(例如化学镀膜法和金属-有机化学蒸汽沉积法)。

应该认识到，在碱性和/或螯合环境中显示了某些反应性的其它金属(例如锌、钴、铁和锡)通常也可以适于在本发明中担载含铜活性相。情况的确如此，因为在金属载体表面上的铜往往起保护载体中的金属不受反应环境影响的屏障作用。在低耐碱性金属可以提供与高耐碱性金属相比的优点的情况下，这也是特别适用的。例如，常常希望使用电化学置换沉积法(在本领域中还称为“浸镀”)将铜沉积到金属载体的表面上。在该情况下，金属载体优选含有其金属的还原电位低于铜金属的还原电位的金属，即该金属的还原电位低于约+343mV，相对于 NHE(标准氢电极)。具有这种还原电位的金属例如包括镍，锌，锡，铁和钴。这种金属在载体表面附近的存在使得可以通过让载体的表面与铜盐(通常 Cu(II)盐)溶液接触而使铜金属在该表面上简单沉积。更具体地说，在置换沉积过程中，当与铜离子溶液接触时，在载体表面附近的这种金属往往氧化(和作为离子进入溶液中)。当发生这种情况时，在载体表面附近的溶液中的铜离子被还原为铜金属，它进而沉积在载体的表面上。例如当含镍载体与铜盐溶液接触时发生的反应是：



如前面提出的那样，当催化剂通过使用置换沉积法将铜沉积到载体表面来制备时，尤其优选使用含镍载体，因为镍具有至少三个理想的特性：

(1) 该金属的还原电位低于铜金属的还原电位，(2) 在本发明的反应条件下的相对稳定性，和(3) 更高的机械强度和比铜更耐磨耗。

然而，值得指出的是，当催化剂通过将铜沉积到镍载体的表面上来制备时，可以优选进一步包括铁作为催化剂改性剂。例如，众所周知，铜-镍催化剂可以有效地催化从醇中消去一个碳原子的反应，生成链烷烃或链烯烃和含有一个碳的副产物，通常是一氧化碳。由 A.Baiker 和 W.Richarz 描述在 *Helv. Acta* 60, 2958-63(1977)中的该反应通过镍催化，而该反应在本发明的方法中一般是不希望有的。因此，已经发现，在本发明方法中作为

催化剂改性剂的铁的使用可以降低暴露的镍的活性，从而抑制单碳消除反应的发生，从而增加了该催化剂对于所需羧酸盐的选择性。

同样当本发明的方法用于使用铜/镍催化剂将二乙醇胺脱氢时，作为催化剂改性剂的铁的存在还可以是优选的。例如，在二乙醇胺脱氢的反应混合物中的暴露镍往往催化副产物（例如肌氨酸钠）的形成，因此降低了对于所需亚氨基二乙酸盐（例如亚氨基二乙酸二钠）的选择性。然而，不固守特定理论，已经发现，使用作为催化剂改性剂的铁与铜/镍催化剂用于二乙醇胺的脱氢可以降低暴露镍的活性，从而部分抑制副产物、尤其肌氨酸的形成，以及增加该催化剂对于生成亚氨基二乙酸二钠的选择性。

当金属载体包括一种以上的金属时，优选的是，至少约 80 重量%（更优选至少约 85 重量%，还更优选至少约 90 重量%，甚至更优选基本上全部）的在载体中的金属是以合金形式存在。在一个特别优选的实施方案中，这些金属形成了置换式合金（也称之为“单相合金”），其中合金具有单一连续相。虽然可以使用多相合金（即，包括至少 2 个分立相的合金），但单相合金一般是优选的，因为难以将铜均匀地分布于多相载体表面上，这是由于相对于表面的铜贫化部分，铜往往首选覆盖富铜部分。合金是单相或多相将取决于合金的组分和它们的浓度。一般，例如，基本由镍和铜组成的金属载体在任意镍浓度下都是单相的。但例如当载体基本由铜和锌组成时，具有许多锌浓度（一般，浓度高于约 35 重量%），这导致了合金是双相的。

应该认识到，除了金属原子以外，载体还可以包括非金属原子（例如硼，碳，硅，氮，磷等）。含有这种非金属的合金一般在本领域中被描述为“填隙式合金”。含有这种合金的载体可以具有各种优点，如增强的机械强度。然而，一般而言，含有填隙式合金的催化剂含有至少约 70% 金属。

在一个特别优选的实施方案中，金属载体是金属海绵。本文使用的术语“金属海绵”是指具有至少约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、更通常至少约 $35\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积 of 微细而多孔形式的金属。这种表面积可以使用例如本领域公知的 B.E.T.（Brunauer/Emmett/Teller）方法来测定。根据本发明已经发现，如果将

铜镀于金属海绵载体的表面上，则所得材料显示了海绵载体的机械强度和高表面积与铜的所需催化活性的结合。

金属海绵可以“Raney”的商标从 W.R. Grace & Co. 购得，通常在本领域中被描述为“阮内金属”，不管来源如何。申请人使用术语“金属海绵”，而非“阮内金属”，目的是确保这里所附的权利要求书不限于使用 W.R. Grace & Co. 的金属海绵。

一般，金属海绵的优选平均粒度是至少约 $0.1\mu\text{m}$ ，优选约 $0.5\text{--}100\mu\text{m}$ ，更优选约 $15\text{--}100\mu\text{m}$ ，还更优选约 $15\text{--}75\mu\text{m}$ ，甚至更优选约 $20\text{--}65\mu\text{m}$ 。

海绵载体可以通过本领域技术人员公知的技术来制备。一般参看 E. Lieber 和 F.L. Morritz, Adv. Catal., 5, 417 (1953) (涉及海绵金属的一般评述)。一般，制备金属海绵的技术包括形成含有约 50 重量%的可浸出金属（通常铝）和约 50 重量%的所需金属的合金；将该合金研磨至所需粒度；和用碱金属氢氧化物（优选 NaOH）的水溶液处理合金颗粒，以便从该合金中浸出至少一部分的可浸出金属。通常优选在低于约 50°C （更优选不高于约 40°C ，还更优选约 $20\text{--}40^\circ\text{C}$ ）的温度下进行浸出。当可浸出金属从颗粒中浸出时，它留下了空隙（例如孔），这急剧增加了颗粒的表面积。

应该认识到，上述技术不是制备海绵金属的唯一方法。铁海绵例如可以通过在使得不发生熔融的这种低温下还原氧化铁来形成，一般通过将氧化铁和焦炭混合和施加有限升高的温度来形成。参看 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 第 13 版, 621 页 (Rev. by Richard J. Lewis, Sr., Van Nostrand Reinhold, New York, NY 1997)。

描述镍海绵的制备方法的参考文献例如包括 Augustine, Robert L., Catalytic Hydrogenation Techniques and Applications in Organic Synthesis (Marcel Dekker, Inc., 1965), 附录, 147-149 页。还参看 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 第 13 版, 955 页 (Rev. by Richard J. Lewis, Sr., Van Nostrand Reinhold, New York, NY 1997) (描述了通过使用 25 重量%苛性钠溶液从含有 50 重量%镍和 50 重量%铝的合金中浸出铝来制备海绵镍的公认技术)。

描述镍/铜海绵的制备方法的参考文献例如包括 D.J. Young, M.S.Wainwright,和 R.B. Anderson, J.Catal., 64, 116(1980)。这些参考文献还包括例如 M.S. Wainwright 和 R.B. Anderson, J. Catal., 64, 124(1980)。

描述铜/锌海绵的制备方法的参考文献例如包括 A. J. Bridgewater, M.S. Wainwright, D.J. Young, 和 J.P.Orchard, Appl. Catal., 7, 369(1983)。这些参考文献还包括例如 M.S. Wainwright,“Raney Copper and Raney Copper-Zinc Catalysts,”Chem. Ind. (Dekker), 68, 213-30(1996)。

描述镍/铁海绵的制备方法的参考文献例如包括 H. J. Becker 和 W. Schmidet , “Raney nickel-iron catalyst,” Ger. Offen. DE 2713374 19780928(1978)。

描述镍/钴海绵的制备方法的参考文献例如包括 J. P. Orchard, A.D. Tomsett, M.S. Wainwright, 和 D.J. Young, “Preparation and Properties of Raney Nickel-Cobalt Catalysts,” J.Catal., 84 卷, 189-99 页(1983)。

例如还可以从 W.R. Grace & Co.(Davison Division, Chattanooga, TN); Gorwara Chemical Industries(Udaipur, India); Activated Metals & Chemicals, Inc.(Sevierville,TN); Degussa-Huls Corp.(Ridgefield Park, NJ); Engelhard Corp.(Iselin, NJ);和 Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI)购得各种各样的金属海绵。

适合的商购镍海绵的实例例如包括 Raney® 2800 (被生产商表征为具有至少 89 重量%Ni; 不超过 9.5 重量%铝; 不超过 0.8 重量%Fe; 平均粒度为 20 - 60 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), Raney® 4200 (被生产商表征为具有至少 93 重量%Ni; 不超过 6.5 重量%铝; 不超过 0.8 重量%Fe; 平均粒度为 20 - 50 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), Raney® 4310 (被生产商表征为具有至少 90 重量%Ni; 不超过 8 重量%铝; 0.5-2.5 重量%Mo; 不超过 0.8 重量%Fe; 平均粒度为 20 - 50 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), Raney® 3110 (被生产商表征为

具有至少 90 重量%Ni; 0.5-1.5 重量%Mo; 不超过 8.0 重量%铝; 不超过 0.8 重量%Fe; 平均粒度为 25 - 65 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), Raney® 3201 (被生产商表征为具有至少 92 重量%Ni; 不超过 6 重量%铝; 不超过 0.8 重量%Fe; 0.5-1.5 重量% Mo; 平均粒度为 20 - 55 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), Raney® 3300 (在 U.S.专利 No.5,922,921 中被表征为具有至少 90 - 99.1 重量%Ni; 不超过 8.0 重量%铝; 不超过 0.8 重量%Fe; 0.5-1.5 重量%Mo; 不超过 0.8 重量%Ni; 平均粒度为 25 - 65 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), Raney® 2724(Cr-促进), 和 Raney® 2724(Cr-促进),全部由 W.R. Grace & Co.出售; 由 Gorwara Chemical Industries 出售的称为“阮内镍”的催化剂; 由 Activated Metals & Chemicals, Inc.出售的 A-4000 和 A-5000; 由 Degussa-Huls Corp.出售的镍 ABMC; 和由 Aldrich Chemical Co.出售的“阮内镍”, Catalog No. 22,167-8.

适合的商购钴海绵的实例包括 Raney® 2700 (在 U.S.专利 No. 5,922,921 中被表征为具有 93.0 重量% Co; 不超过 6.0 重量% Al; 不超过 0.7 重量% Fe; 不超过 0.8 重量% Ni; 平均粒度为 20 - 50 μ m; 比重约 7; 堆密度为 15 - 17 lbs/gal, 以在水中的 56 % 固体的催化剂淤浆重量为基准计), 由 W.R. Grace & Co.出售; 据报道用 Raney 方法生成和由 Activated Metals & Chemicals, Inc.出售的钴海绵; 以及由 Degussa-Huls Corp.出售的钴 ABMC.

b. 含铜活性相的沉积

含铜活性相可以使用本领域公知用于将金属沉积到金属表面上的各种技术来沉积在金属载体的表面上。这些技术例如包括液相方法, 如电化学置换沉积和化学镀膜法; 和汽相方法如物理沉积和化学沉积。以下的论述将集中在电化学置换沉积和化学镀膜法这两种特别优选的技术。这种优选方案源自其它技术一般更复杂和/或成本更高的事实。

值得指出的是，铜至少部分与大多数有意义的载体金属可掺混，并且与镍可完全掺混。因此，已经发现，铜沉积方法可以获得在载体表面上具有作为分立相如外层或涂层的一部分、在载体表面上作为表层的一部分的铜、更尤其含铜活性相的催化剂，或者该铜可以从载体的表面迁移到载体的主体中。不固守特定理论，据信该催化剂表面可以在沉积方法的反应条件下移动、烧结或者另外更改结构，导致了含铜活性相的形式的这些变化。不过，已经发现，铜沉积方法导致了催化剂的铜含量的总体增加，其中沉积的铜主要存在于催化剂的表面或表面附近，与沉积前相比，铜更加富集。

i. 铜的电化学置换沉积

铜可以经由电化学置换沉积法沉积到担载结构的表面上，其中在铜盐溶液中与载体接触的铜离子被还原为铜金属，同时该载体表面附近的非铜金属被氧化。铜金属进而形成了在载体表面上的镀层，而非铜离子进入溶液中。有关电化学置换沉积法的一般论述可以例如在 G.A. Krulik 和 N. V. Mandich, "Metallic Coatings (Survey)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版 (J. I. Kroschwitz 和 M. Howe-Grant, eds., Wiley, New York, NY, 1995), 第 16 卷, 258-91 页中找到。

用于置换沉积的适合铜盐例如包括铜的硝酸盐、硫酸盐、氯化物和乙酸盐，但这不是穷尽的名单。含二价态的铜（即铜(II)）的盐一般是最优选的。虽然可以使用含有一价和三价铜的盐，但它们一般不优选，因为它们往往不稳定，不容易购得，和/或不溶于碱性混合物。

在置换沉积之前和期间，金属载体优选与空气隔绝，例如通过将其浸渍在水中，使其保持在非氧化气氛下（稀有气体或 N_2 ，优选 N_2 ），和/或用非氧化气体喷射到含有载体的悬浮液中。在一个特别优选的实施方案中，金属载体表面在置换沉积之前进行还原。表面例如可以通过让载体与硼氢化钠（ $NaBH_4$ ）、甲醛或其它还原剂的溶液接触；或通过让载体与 H_2 或其它还原气体在升温下接触来还原。实施例 5 示范了这种技术。

为了引发置换沉积，铜盐可以作为干粉加入到含有金属载体的溶液中，但更优选作为水溶液添加。在添加铜盐的同时，含有金属载体的溶液优选

在足以保持载体颗粒悬浮的速度下缓缓搅拌。虽然铜盐可以全部一次添加，但该盐优选缓慢添加，使得盐浓度不超过盐开始沉淀的浓度。一般，该盐的添加花费至少约 30 分钟，但不超过约 2 小时（这样缓慢地添加盐在强螯合剂例如乙二胺四乙酸的存在下常常是不必要的，后者可保持铜盐溶解）。在添加了盐之后，优选将所得混合物搅拌至少约 15 分钟。之后，可以中断搅拌，使得催化剂可以沉降，以便通过滗析或其它方式除去上清液。该催化剂然后可以再悬浮在所需溶剂中，以便引入到脱氢反应区。

在置换沉积过程中，优选调节含有金属载体的溶液的 pH，使得置换的金属倾向于保持可溶和不再沉积到载体上。金属离子一般在酸性条件下比在碱性条件下更易溶解（除了碱金属离子以外，它们一般在酸性和碱性条件下均可溶）。因此，pH 优选足够低，以确保置换的金属保持在溶液中且不再沉积到催化剂上，例如作为氧化物或氢氧化物。

如果在置换沉积过程中，铜以倾向于不均匀包覆载体的速度沉积，那么通常可以通过在铜盐溶液中引入保护螯合剂以控制（即减慢）铜沉积速度，使得可以获得更均匀的镀层。螯合剂还可以有利地抑制置换的金属再沉积到金属载体上。适合的螯合剂例如包括羟基羧酸（例如乳酸，苹果酸，柠檬酸和酒石酸）和它们的盐（例如酒石酸钾钠，在本领域中也称为“罗谢尔盐”），其中酒石酸及其盐是优选的。含有胺的螯合剂（例如亚氨基二乙酸、次氮基三乙酸和尤其乙二胺四乙酸（还称为“EDTA”）的盐）例如特别优选用于将铜沉积到含镍的金属载体上。通常，优选包括至少 1 摩尔当量的（基于铜离子的摩尔数计）螯合剂。还更优选的是，在混合物中包括约 1.2-3.0（还更优选约 1.2-1.8）摩尔当量的螯合剂。虽然可以使用高于 3.0 摩尔当量的浓度，但这种附加的浓度通常没有提供任何更大的益处。高于 3.0 摩尔当量的浓度还往往引起螯合剂沉淀，会在产物纯化中产生更大的下游负担。

实施例 1、3、5 和 7 举例说明了铜离子在金属海绵载体上的电化学置换沉积。这些实施例还举例说明了螯合剂在这种沉积过程中的用途。

在特别优选的用于将铜沉积到金属载体上的方法中，在碱性条件下进

行电化学置换沉积,随后在酸性条件下进行电化学置换沉积。优选地,金属载体在镀层时无表面氧化。然而,在其中金属载体具有氧化表面的情况下(即当载体已曝露于空气(甚至同时在水下)达6个月或6个月以上时),特别优选用还原剂预处理载体。例如,载体可以在硼氢化钠溶液中搅拌,它优选包括具有至少约10的pH和至少约1g硼氢化钠/25g金属载体的溶液。一般将载体与还原剂在室温下接触约5分钟至约2小时是充分的。

为了开始电化学置换沉积,催化剂载体在水或醇溶液、优选在水中制浆,再将pH调至7。将如上所述的铜盐加入到该金属载体淤浆中,优选作为含有铜盐和螯合剂、尤其胺螯合剂如EDTA的溶液。优选地,铜盐溶液含有约10-30重量%铜,基于金属载体计。然后将碱金属氢氧化物(如NaOH)或其它适合的碱的溶液缓慢加入到该淤浆中,优选在连续搅拌和喷射入氮气的同时进行。该碱金属氢氧化物溶液优选含有基于铜盐计的至少1当量的碱金属氢氧化物,更优选基于铜盐计的3当量的碱金属氢氧化物。虽然该步骤包括置换沉积反应,但源自载体的氧化金属的大多数保持与载体紧密联合,并且在后续酸性步骤中去除。而且,首先的碱性置换沉积反应导致了氧化亚铜以及金属铜在载体表面上的沉积。

在该碱性置换沉积之后,通过滗析或其它方式去除上清液,以及铜在酸性条件下进一步沉积到催化剂载体的表面上。在滗析之后,金属载体再次在醇或水溶液中制浆。将酸性缓冲溶液、优选葡糖酸/葡糖酸盐缓冲液加入到该金属载体淤浆中,以便将pH降至约4以下。缓冲液的温度优选为约40-90℃。该酸缓冲液可以包含能控制溶液中的残留金属且同时随后降低pH的任何适合的螯合剂。例如,葡糖酸优选用于将铜沉积到含有镍的金属载体的表面上,因为葡糖酸是存在于溶液中的残留铝离子的好螯合剂。然后在连续搅拌和喷射入氮气的同时,经约5-40分钟的时间将如上所述的铜盐加入到金属载体淤浆中,优选作为铜盐溶液。之后,可以终止搅拌,使得催化剂可以沉降,以便可通过滗析或其它方式除去上清液。催化剂然后可以再悬浮于所需溶剂中,以便引入到脱氢反应区。

ii. 铜的化学镀膜法

另外可以使用化学镀膜法来将铜沉积到载体的表面上。象置换沉积一样，化学镀膜法包括在与载体接触的溶液中将铜离子还原为铜金属。然而，与置换沉积不同的是，基本上所有的铜离子被外部还原剂而非载体本身还原。在还原剂将溶液中的铜离子还原为铜金属的时候，铜金属在载体的表面上形成了镀层。一般优选的是，电化学置换镀覆在化学镀膜过程中被抑制。这优选通过提供螯合剂例如上述胺螯合剂（尤其 EDTA 的盐）来完成。螯合剂在与金属载体接触之前优选加入到铜离子溶液中，以避免在没有还原剂的情况下发生电化学置换沉积。

用于化学镀膜法的铜离子的适合来源包括铜盐，例如包括铜的硝酸盐、硫酸盐、氯化物、乙酸盐、草酸盐和甲酸盐。含二价态的铜（即铜(II)）的盐一般是最优选的。虽然可以使用含有一价和三价铜的盐，但它们一般不优选，因为它们往往不稳定，不容易购得，和/或不溶于碱性混合物。其它来源可以包括铜配合物如癸酸铜、环烷酸铜和乙酰丙酮酸铜。

铜离子溶液可以是水性或非水性的。适合的非水性溶剂一般包括醇类，液体芳族烃类如苯和甲苯，矿油精和 THF。

可以使用各种各样的适合的还原剂。它们例如包括次磷酸钠（ NaH_2PO_2 ），甲醛（ CH_2O ）和其它醛类，甲酸（ HCOOH ），甲酸的盐，氢硼化物的盐（例如硼氢化钠（ NaBH_4 ）），取代氢硼化物的盐（例如三乙酰氧基硼氢化钠（ $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{BH}$ ）），醇钠，和肼（ H_2NNH_2 ）。硼氢化钠是在含水化学镀膜法中特别优选的还原剂，因为它容易获得，可以不用加热而溶解，并且在室温下具有充分的活性，能使镀膜在约 1 小时内完成。对于在非水性铜离子溶液中的镀膜，优选的还原剂是气体氢，这是由于氢在有机溶剂中具有良好的溶解性。

在含水化学镀膜法中，还原剂一般在惰性气氛（例如 N_2 ）下缓慢添加（优选经约 5 分钟到 3 小时，更优选约 15 分钟到约 1 小时）到金属载体在水或醇中的淤浆中。如果取而代之首先将还原剂加入到铜盐中，那么优选将它加入到含有铜盐以及螯合剂的溶液中（螯合剂的存在抑制了在铜盐溶液与金属载体合并之前的铜离子的还原）。

金属载体优选在镀膜时基本无表面氧化。因此，在其中金属载体具有氧化表面的情况下（例如当载体已曝露于空气（甚至同时在水下）达6个月或6个月以上时），特别优选用还原剂预处理载体。例如，载体可以在硼氢化钠溶液中搅拌，它优选包括具有至少约10的pH和至少约1g硼氢化钠/25g金属载体的溶液。将载体与还原剂在室温下接触约5分钟到约2小时一般足以除去表面氧化。

实施例9、11、13和23举例说明了化学镀膜法用于将铜沉积到金属载体表面上的用途。

iii. 铁催化剂改性剂的应用

如上所述，当在本发明的方法中使用铜/镍催化剂时，常常优选使用铁作为催化剂改性剂。例如，已经发现，作为催化剂改性剂的铁可用于减低反应混合物中的曝露镍催化单碳消除反应的活性，或在二乙醇胺脱氢的情况下，用于减低曝露镍催化副产物形成的活性。通过在本发明方法中降低镍催化这些不想要的副反应的活性，铁催化剂改性剂的存在可以增加对所需羧酸盐的选择性。

用作催化剂改性剂的铁的量可以在宽限内变化；而且，到目前为止的经验没有提示特定量的铁催化剂改性剂对于降低本发明方法中的曝露镍的活性是关键性或限制性的。一般作为催化剂改性剂的铁的总浓度是催化剂的约0.002-5重量%，优选催化剂的约0.002-2.5重量%，更优选催化剂的约0.05-3重量%，还更优选催化剂的约0.5-1.5重量%。虽然可以使用高于催化剂的约5重量%的铁浓度，但超过这种浓度在降低反应混合物中的曝露镍的活性上一般没有显示任何额外的益处，并且会降低催化剂在脱氢反应中的活性。

象催化剂活性相一样，铁催化剂改性剂可以作为分立相的一部分如镀层或层或外层、作为表层或作为均相结构的一部分存在于担载结构的表面上。优选地，在与铜沉积的同时或在铜沉积之后立即将铁催化剂改性剂加到催化剂的表面上。例如，当使用如上所述的电化学置换沉积法或化学镀膜法将铜沉积在催化剂载体的表面上时，重要的是在铜沉积之后沉积铁，

因为铁将在酸性镀膜条件下溶解。如在实施例 28 中证明的那样，在催化剂表面上沉积作为催化剂改性剂的铁的优选方法包括在上述螯合剂如胺螯合剂（例如 EDTA 的盐）的存在下缓慢升高二价铜离子和铁、优选二价态铁（即 Fe(II) ）的溶液的 pH。另外，铁一般可以通过将催化剂与含有铁盐的水溶液简单接触来加入到本发明的催化剂中。例如，已经发现，铁可以简单地通过将铁源直接加入到脱氢反应混合物中而起催化剂改性剂的作用。适合的铁源包括铁粉和碳钢，铁氧化物的粉末（优选磁铁矿，即 Fe_3O_4 ），或在浓氢氧化钠溶液中可溶的铁源如 $\text{Na}_2(\text{FeO}_4)$ 。此外，据信，铁还可以在活化（例如通过以上关于制备金属海绵载体所述的铁-铜-镍-铝合金的浸出）之前作为催化剂改性剂引入到合金-金属载体中。然而，该方法是不优选的，因为已经发现，引入到合金中的许多铁在电化学置换沉积或化学镀膜法的过程中溶解。

实施例 28 举例说明了铁作为催化剂改性剂在铜电化学置换沉积到镍海绵载体上之后的沉积，以及实施例 29 举例说明了铁改性催化剂在二乙醇胺的脱氢中的应用。

2、其它含铜催化剂

在本发明的另一实施方案中，该催化剂不含在金属载体上镀敷的铜（即，没有沉积或镀敷在催化剂表面上的分立铜）。反而，铜与能提供所需性能的其它金属混合（优选以合金的形式），从而提供了催化剂活性相。在该实施方案中，催化剂的约 10-85 重量%（更优选约 50-85 重量%，甚至更优选约 60-80 重量%，还更优选约 60-75 重量%）是铜。优选地，该催化剂以金属海绵的形式存在。在一个特别优选的实施方案中，该催化剂包括高于约 1 重量%的镍、锡或它们的混合物。在另一特别优选的实施方案中，该催化剂含有低于约 1 重量%的金属氧化物。

应该认识到，该实施方案是不优选的，如果有源自催化剂的非铜金属与其它组分在反应区接触的显著不利影响的话。例如，具有铜镀层的催化剂是更优选的，如果该催化剂含有能催化不希望有的会降低伯醇的转化率和/或对所需羧酸盐的选择性的副反应的金属的话。例如在含镍催化剂用于

将二乙醇胺脱氢以形成亚氨基二乙酸的盐的场合下就发生了这种情形。倘若没有铜镀层的话，曝露的镍往往催化甘氨酸盐副产物的形成，因此减低了对所需亚氨基二乙酸盐的选择性。然而，通过使用铜镀层或如上所述的铁催化剂改性剂，通常可以将镍的活性减到最小。

例如如果在催化剂中的非铜金属在反应条件下易于受到会显著减少催化剂寿命的程度的攻击的话，铜镀层也是优选的。通常在碱性或螯合反应条件下易于受到这种攻击的金属包括锌、锡、钴和铁。

3、任选的附加金属

该催化剂可以任选含有选自铬、钛、铌、钽、锆、钒、钼、锰、钨、钴、镍、铋、锡、锑、铅和锗中的一种或多种附加金属。这种金属的存在往往延长了催化剂的寿命，即增加了其中催化剂可以在其活性降低到不可接受的水平之前使用的反应运转的次数。在以上元素当中，钒、铬、钼和它们的混合物（尤其铬和钼）是特别优选的。

附加金属的量可以在宽限内变化。优选，附加金属的总浓度为至少催化剂中的铜的约 10ppm（重量）。更优选的是，催化剂中的附加金属的总浓度为约 0.002-5 重量%，更优选约 0.002-2.5 重量%，还更优选约 0.005-2 重量%，更进一步优选约 0.5-1.5 重量%。一般，附加金属的总浓度不超过约 5 重量%。虽然可以使用更高浓度的附加金属，但超过这种浓度通常没有获得额外的益处，并且催化剂的活性大大降低。

附加金属可以包含在金属载体和/或载体表面上的催化剂活性相中。在希望将附加金属包含在合金金属载体中的场合下，该附加金属优选在合金形成时引入到合金中。在希望将附加金属包含在载体表面上的催化剂活性相中的场合下，该附加金属在某些情况下可以与铜同时沉积。然而，在铜通过置换沉积法或化学镀膜法（上述）沉积的情况下，优选在已沉积铜之后再添加附加金属加入到催化剂中，因为附加金属往往在置换沉积条件下溶解和抑制化学镀膜。附加金属通常可以通过简单地让催化剂与含有附加金属的盐（例如硫酸盐，硝酸盐，氯化物等）的水溶液接触来加到催化剂表面上。

C、优选的反应条件

脱氢反应在碱性环境中进行。更具体地说，该反应一般在具有至少约 11、更优选至少约 12、还更优选至少约 13 的 pK_a 值的强碱的存在下进行。适合的碱例如包括碱金属氢氧化物（LiOH, NaOH, KOH, RbOH, 或 CsOH），碱土金属氢氧化物（例如 $Mg(OH)_2$ 或 $Ca(OH)_2$ ），NaH，和氢氧化四甲基铵。在这些碱当中，碱金属氢氧化物（尤其 NaOH 和 KOH，还更尤其 NaOH）常常是优选的，因为它们具有在反应条件下的水溶性，以及它们便于购得和易于处理。

引入到反应区的碱的优选量例如取决于引入到反应区的伯醇基团的摩尔数。优选地，以每摩尔的伯醇羟基计引入至少约 1 摩尔当量的碱。因此，例如，如果碱是 NaOH 和伯醇是单乙醇胺，则优选以每摩尔的单乙醇胺计引入至少约 1 摩尔的 NaOH。另一方面，如果伯醇是二乙醇胺，则优选以每摩尔的二乙醇胺计引入至少约 2 摩尔的 NaOH。在一个特别优选的实施方案中，引入约 1.05-2.0 摩尔当量的碱/醇羟基。该氢氧化物例如可以为薄片、粉末、粒料或水溶液的形式。

该反应通常在碱可溶于其中的溶剂中进行。优选地，在反应区中存在足量的溶剂，以便溶解基本上全部（更优选全部）的碱。该溶剂还优选以足够保持伯醇底物和羧酸盐产物溶解的量存在。水通常是优选的溶剂，这是由于其成本低和易于处理。

优选的催化剂加载量（即，引入到反应区的催化剂的优选量）例如取决于引入到反应区的伯醇底物的量。一般，催化剂加载量为伯醇底物的至少约 1 重量%（即 $[\text{催化剂质量} \div \text{伯醇底物质量}] \times 100\%$ ）。更优选的是，催化剂加载量为伯醇底物的约 1-70%（还更优选约 10-40%）。

优选的催化剂加载量还例如取决于总反应物质的量。一般，催化剂加载量为总反应物质的至少约 0.1 重量%（即， $[\text{催化剂质量} \div \text{总反应物质}] \times 100\%$ ）。更优选的是，催化剂加载量为总反应物质的约 0.1-10 重量%（还更优选约 3.5-10 重量%，还进一步更优选约 3.5-5 重量%）。高于约 10 重量%的浓度将难以过滤。另一方面，低于约 0.1 重量%的浓度往往获得了

不能接受的低反应速度。

已经发现，本发明的催化剂一般能够获得比相同体积的传统铜/碳催化剂更高的活性（即，本发明催化剂的单位体积活性一般高于传统铜/碳催化剂）。更高的单位体积活性是有利的，因为这常常使这些催化剂更容易过滤，从而增加了生产量。不受任何特定理论的约束，申请人认为，更高的单位体积活性可以至少部分归因于本发明的催化剂比传统的铜/碳催化剂具有更高的铜表面积。

该反应一般在至少约 70℃，优选约 120-220℃，更优选约 140-200℃，还更优选约 145-155℃，进一步优选在约 150℃ 的温度下进行（尤其当伯醇是二乙醇胺和所需产物是亚氨基二乙酸的盐时）。虽然可以使用在这些范围之外的反应温度，但结果一般不是最佳的。例如，在低于约 120℃ 的温度下，反应速度往往变慢。而在高于约 220℃ 的温度下，催化剂通常开始失去选择性。为了举例说明，当反应温度超过约 150℃ 时（尤其当温度超过约 220℃ 时），二乙醇胺的脱氢反应往往形成较多的甘氨酸盐副产物，因此，对于形成所需亚氨基二乙酸盐产物的选择性降低。

该反应优选在压力下进行。更具体地说，反应通常在足以防止混合物在反应温度下沸腾的压力下进行。在约 120-220℃ 的反应温度下，压力优选为至少约 5kg/cm²，更优选约 5-30kg/cm²，还更优选约 5-20kg/cm²，最优选约 5-11kg/cm²（即约 75-155psig）。虽然可以使用更高的压力，但它们通常是不理想的，因为在约 30kg/cm² 以上的压力往往减慢了反应速度。

脱氢反应优选在非氧化气氛下进行（优选，含有稀有气体和/或 N₂ 的气氛，当反应以工业规模进行时，更优选 N₂），以避免催化剂表面的氧化（该气氛还含有在脱氢过程中放出的 H₂）。这种优选方案源自催化剂表面附近的铜的氧化往往降低催化剂的活性和选择性的事实。

脱氢反应可以在各式各样的间歇、半间歇和连续反应器系统内进行。反应器的配置不是关键的。适合的普通反应器配置例如包括搅拌釜反应器，固定床反应器，滴流床反应器，流化床反应器，泡状流反应器，活塞流反应器和平行流反应器。通常，更优选的反应器配置是搅拌釜反应器。然而，

在将脱氢反应中产生的氢气加入燃料电池时，优选的反应器配置包括固定床反应器与后续的气-液吸附。

当脱氢在连续反应器系统中进行时，取决于所用的特定催化剂和条件，在反应区中的停留时间可以大幅度变化。同样，当脱氢在间歇反应器中进行时，取决于这些因素，反应时间通常也大幅度变化。一般而言，脱氢作为一级反应进行，尤其到反应结束。因此，在连续反应区中的优选停留时间（或在间歇反应区中的优选反应时间）还取决于所需的转化率。

D、羧酸盐产物用于制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸或其盐的用途

通过本发明生产的各种羧酸胺盐可以用作根据许多本领域公知方法制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸及其农业可接受的盐的原料。这里使用的术语“农业可接受的盐”被定义为含有能使 N-(膦酰甲基)甘氨酸阴离子发挥农业和经济上有用的除草活性的阳离子的盐。这种阳离子例如可以是碱金属阳离子（例如 K 或 Na 离子），铵离子，异丙基铵离子，四烷基铵离子，三烷基铯离子，质子化伯胺，质子化仲胺，或质子化叔胺。

可以通过本发明生产和用于制备 N-(膦酰甲基)甘氨酸类化合物的尤其优选的羧酸胺盐是亚氨基二乙酸的盐（尤其亚氨基二乙酸的碱金属盐）。这些羧酸盐可以在含有 HCl、亚磷酸（ H_3PO_3 ）和甲醛（ CH_2O ）的反应区中进行膦酰甲基化，形成 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸。例如参看 Genticore, U.S. 专利 No.4,775,498（还报道了 HCl 和 H_3PO_3 可以任选通过将 PCl_3 加入到水中来形成）。该 N-(膦酰甲基)亚氨基二乙酸进而可以在催化剂的存在下与氧接触，以通过氢解将苄基 N-(膦酰甲基)甘氨酸氧化裂解为 N-(膦酰甲基)甘氨酸（参看例如欧洲专利申请 No. 55,695；和 Maier, L., Phosphorus, Sulfur and Silicon, 61, 65-7(1991)）；和将叔丁基甘氨酸膦酰甲基化，从而形成 N-叔丁基 N-(膦酰甲基)甘氨酸，然后通过酸水解将 N-叔丁基 N-(膦酰甲基)甘氨酸转化为 N-(膦酰甲基)甘氨酸（参看 Gaertner, U.S. 专利 No.3,927,080）。

实施例

以下实施例仅进一步举例说明和解释申请人的发明。不应认为申请人的发明受限于这些实施例中的任何细节。

在 U.S.专利 No.6,376,708 的 19 栏 57 行到 28 栏 44 行的实施例 1 - 20 的公开内容在这里引入供参考。

实施例 21: 铜镀覆的、掺杂铜的镍海绵的制备

本实施例示范了铜在碱性条件下在掺杂铜的镍海绵催化剂上的电化学置换沉积和随后铜在酸性条件下的电化学置换沉积的方法。

将具有 78.4% Ni、8.3% Cu 和 13.2% Al 的初始组成的掺杂铜的镍海绵催化剂 (8.96g) (购自 W.R. Grace & Co.) 在充入了氮气的水 (300ml) 中拌浆。将 12% NaBH_4 在 14M NaOH 中的溶液加入到淤浆中, 以便去除表面氧化。悬浮液在充入氮气的同时搅拌 15 分钟, 再让催化剂沉降。滗析上清液, 再次将催化剂在充入氮气的水 (200ml) 中拌浆。

通过添加乙酸将催化剂淤浆的 pH 调至约 7, 开始在碱性条件下的电化学置换沉积。将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8.80g, 相当于基于催化剂的 25 重量% Cu)、EDTA 四钠二水合物 (17.60g) 和水 (150ml) 的溶液加入到催化剂淤浆中。在连续搅拌和喷射入氮气的同时向该混合物滴加 2.5N NaOH (56ml 或 4.0 当量) 在水 (50ml) 中的溶液。pH 从 9.3 上升到 12.4。然后滗析接近透明的上清液。

在滗析掉前面的镀敷溶液之后, 立即将 50% 葡糖酸 (27.6g 或 2.0 当量)、2.5N NaOH (5.6ml 或 0.4 当量) 和水 (400ml) 的混合物在 95℃ 油浴中加热, 再加入到催化剂中。在连续搅拌和喷射入氮气的同时, 经 30 分钟将含有溶解于水 (100ml) 中的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8.80g) 的铜盐溶液滴加到该催化剂悬浮液中。在铜盐添加过程中, 催化剂悬浮液从 67℃ 冷却到 30℃, 悬浮液的 pH 从 3.3 降至 2.6。然后滗析蓝绿色上清液, 该催化剂与充入了氮的 50% NaOH 进行溶剂交换, 以便转移到脱氢反应器。

实施例 22: 实施例 21 的催化剂用于将二乙醇胺脱氢为亚氨基二乙酸二钠的应用

本实施例示范了在实施例 21 中制备的催化剂用于将二乙醇胺脱氢为亚氨基二乙酸二钠的用途。

二乙醇胺的脱氢在由 Hastelloy C(高强度镍型合金)制成且装有回压调节器、H₂ 质量流量计和可使试剂和冲洗水在惰性气体下加到反应器内的料巢的 300ml 高压釜反应器内进行。反应器首先用氩气吹扫(当以工业规模进行该反应时, N₂ 是优选的)。之后, 将全部量的在实施例 21 中制备的催化剂悬浮在含有 50 重量% NaOH(61.5g)的水溶液中。在该悬浮液中充入 N₂, 再与充入了 N₂ 的去离子水(40ml)和充入了 N₂ 的含有 78.95%二乙醇胺(47.5g)的水溶液一起引入到反应器中。然后密封反应器, 再用 N₂ 吹扫。

反应如在表 13 中所示运行 11 个反应循环。在各反应循环中, 继续搅拌混合物, 并保持温度和压力基本恒定。在各反应循环的终点, 冷却反应器, 再将充入了 N₂ 的去离子水(80ml)加入到反应器内。然后排放反应器内的液体, 并作为产物收集。之后, 催化剂另外用充入了 N₂ 的去离子水(80ml 每份)冲洗 2 次。该冲洗水也作为产物收集。然后通过将相同量的充入了 N₂ 的二乙醇胺、NaOH 和水引入到反应器内以及按与第一循环相同的方式进行反应和产物回收来让催化剂经历另外的反应循环。

在进行以上和表 13 中所述的 11 个反应系列之后, 催化剂具有 57.6% Ni、36.3% Cu 和 6.1%Al 的总体组成。

表 13 实施例 21 的催化剂在二乙醇胺脱氢中的性能

循环	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	P (psi)	终点	时间	甘氨酸 (%)	IDA (%)
1	150	135	8sccm	1:51	1.76	93.4
2	150	135	8sccm	2:28	2.27	92.3
3	150	135	8sccm	2:44	2.27	92.1
4	150	135	8sccm	2:58	2.18	90.9
5	150	135	15sccm	2:56	1.88	91.2
6	145	135	8sccm	3:46	1.80	93.1
7	A	135	8sccm	4:00	1.61	92.3
8	150	100	半途终止	---	---	---
9	150	100	8sccm	3:15	1.93	95.2
10	150	100	8sccm	3:02	1.74	95.8
11	145	100	8sccm	4:00	1.64	95.7

A=145 $^{\circ}\text{C}$ ，初始温度，在试验中途升至 150 $^{\circ}\text{C}$

实施例 23：镍海绵用铜在非水溶剂中进行化学镀膜

本实施例示范了使用非水溶剂将铜在镍海绵催化剂上进行化学镀膜。

镍海绵 (15g) 通过顺续地用葡萄糖酸钠的 5% 水溶液、THF 和甲苯洗涤和离心来脱水。然后将催化剂在含有 10% Cu 离子[作为在甲苯 (24.8g) 中的新癸酸铜(II)(cullneodecanoate)]、乙二胺 (1.76g) 和甲苯 (21ml) 的溶液中制浆。

然后将该催化剂淤浆加入到氢化反应器中。反应器气帽用 N_2 和 H_2 吹扫。通过在 25 - 45psig H_2 下将该淤浆搅拌 3 小时，同时将反应器内部的温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 线性升高到 80 $^{\circ}\text{C}$ 来开始化学镀膜。置换在反应过程中消耗的 H_2 ，以保持反应器内的压力。

在反应完成之后，将反应器冷却到室温，再用 N_2 吹扫气帽。离心具有浅棕褐色的上清液。该催化剂然后在与上述相同的另一铜离子溶液中制浆，并重复镀膜工序。

在第二道镀膜程序之后，冷却反应器，用 N_2 吹扫气帽，茈析也具有浅棕褐色的上清液。该催化剂然后顺续用甲苯、THF、1% NaOH 水溶液和水洗涤。

实施例 24：实施例 23 的催化剂用于将二乙醇胺脱氢为亚氨基二乙酸二钠的应用

二乙醇胺的脱氢使用实施例 23 的催化剂进行。该脱氢在由 Hastelloy C(高强度镍型合金)制成且装有回压调节器、 H_2 质量流量计及可使试剂和冲洗水在惰性气体下加到反应器内的料巢的 300ml 高压釜反应器内进行。反应器首先用氩气吹扫（当以工业规模进行该反应时， N_2 是优选的）。之后，将全部量的在实施例 23 中制备的催化剂悬浮在含有 50 重量% NaOH(61.5g)的水溶液中。在该悬浮液中充入 N_2 ，再与充入了 N_2 的去离子水（40ml）和充入了 N_2 的含有 78.95%二乙醇胺（47.5g）的水溶液一起引入到反应器中。然后密封反应器，再用 N_2 吹扫。

在该反应过程中，连续搅拌混合物，使用回压调节器将压力保持在 135psig，再将温度保持在 150°C 下。当反应器的 H_2 生成量降低到 5sccm 时，冷却反应器，再将充入了 N_2 的去离子水（80ml）加入到反应器内。然后排放反应器内的液体，并作为产物收集。之后，催化剂另外用充入了 N_2 的去离子水（80ml 每份）冲洗 2 次。该冲洗水也作为产物收集。然后通过将相同量的充入了 N_2 的二乙醇胺、NaOH 和水引入到反应器内以及按与第一循环相同的方式进行反应和产物回收来进行第二次脱氢。

两个循环的产物使用高压液相色谱法（“HPLC”）来分析。结果在表 14 中给出。

表 14

在实施例 23 中制备的催化剂在二乙醇胺脱氢中的性能

循环编号	循环时间 (小时)	亚氨基二乙酸二钠收率	甘氨酸钠收率
1	3.3	85.4%	2.67%
2	4.5	87.2%	2.99%

实施例 25: 掺杂铜的镍海绵催化剂的制备

本实施例描述了由 Davison Division of W.R. Grace and Co., Chattanooga, TN 供应的掺杂 Cu 的 Ni 海绵催化剂的制备方法。该制备方法提供給其受让人, 用于描述该催化剂。如这里进一步解释的那样, 该催化剂可在没有进一步改性的情况下用于催化伯醇如二乙醇胺的脱氢。有利地是, 它还可以用铜镀层以形成也可用于催化这些反应的具有含 Cu 活性相的改性催化剂。

将粉状铝、镍和铜混合, 以提供含有 50 重量% Al、45 重量% Ni 和 5 重量% Cu 的混合物。将该混合物投入到石墨坩埚/模具内, 再在氩气氛围下在炉中加热, 形成合金。炉在 4 小时的过程中达到最高 1600℃ 的温度, 该峰温度保持另外 15 分钟。所得合金然后在 Ar 下经 3 小时冷却到室温。

然后将该合金破碎, 研磨成粉末, 使用 270 目 U.S.Std.筛子筛分。然后将已通过 270 目筛子的粉末进行活化。

催化剂活化包括在搅拌下将合金粉末逐渐加入到含有 30 重量%的 NaOH 水溶液的容器内。合金粉末与 NaOH 溶液的比率为 0.22:1, 按重量基准计。将该合金加入到溶液中, 然后消化(进一步搅拌和加热)总共 4 小时 15 分钟。在合金添加和消化过程中的溶液的温度为约 95-105℃。

在消化之后, 该催化剂通过离心方法用水洗涤, 直到淤浆的 pH 达到 9 为止。所得催化剂具有 77.0% Ni、8.9% Cu 和 13.8% Al 的重量基准组成。根据在 30 秒钟超声分散之后的 Malvern 光散射方法测定的结果, 平均粒度是 23 微米。

用 50 重量% Al、43 重量% Ni 和 7 重量% Cu 的初始金属混合物重复以上方法。所得掺杂铜的镍海绵具有 69.5% Ni、11.2% Cu 和 18.9% Al 的重量基准组成。

实施例 26: 掺杂锌的铜合金海绵催化剂的制备

本实施例描述了由 Davison Division of W.R. Grace and Co., Chattanooga, TN 供应的掺杂 Zn 的铜合金海绵催化剂的制备方法。该制备

方法提供给其受让人，用于描述该催化剂。如这里进一步解释的那样，该催化剂可在没有进一步改性的情况下用于催化伯醇如二乙醇胺的脱氢。有利地是，它还可以用 Cu 镀层以形成也可用于催化这些反应的具有含 Cu 活性相的改性催化剂。

将粉状铝、镍、锌和铜混合，以提供含有 50 重量% Al、42.5 重量% Ni、2.5 重量% Zn 和 5 重量% Cu 的混合物。将该混合物投入到石墨坩埚/模具内，再在氩气氛围下在炉中加热，形成合金。炉在 4 小时的过程中达到 1000 °C 的最高温度，该峰温度保持另外 15 分钟。所得合金然后在 Ar 下经 3 小时冷却到室温。

然后将该合金破碎，研磨成粉末，使用 270 目 U.S.Std.筛子筛分。然后将已通过 270 目筛子的粉末进行活化。

催化剂活化包括在搅拌下将合金粉末逐渐加入到含有 35 重量%的 NaOH 水溶液的容器内。合金粉末与 NaOH 溶液的比率为 0.26:1，按重量基准计。将该合金加入到溶液中，然后消化（进一步搅拌和加热）总共 4 小时 45 分钟。在合金添加和消化过程中的溶液的温度为约 95-110 °C。

在消化之后，该催化剂通过离心方法用水洗涤，直到淤浆的 pH 达到 9 为止。所得催化剂具有 81.4% Ni、6.3% Cu、11.5% Al 和 0.4% Zn 的重量基准组成。根据在 30 秒钟超声分散之后的 Malvern 光散射方法测定的结果，平均粒度是 24 微米。

实施例 27：镀铜的镍海绵催化剂的制备

本实施例示范了铜在镍海绵催化剂上的电化学置换沉积法。

称量出镍海绵催化剂(9.0g)，出自 W.R. Grace & Co., Davison Division, Chattanooga, TN 的 Raney® nickel 4200（假定密度系数 1.16），再加入到 50% 葡糖酸（4g）、葡糖酸（0.5g）和水（300ml）的充入了氮气的温热（约 40 °C - 60 °C）混合物中。将该混合物搅拌 15 分钟，以便去除表面氧化物。将丙酮（100ml）加入到该混合物中，再搅拌另外 20 分钟。

滗去该催化剂的上清液，用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （7.0g）和 EDTA 四钠二水

合物 (14.0g) 在水 (300ml) 中的充氮溶液代替。在连续搅拌和喷射入氮气的同时, 经 30 分钟将 2.5N NaOH(45ml, 2 当量, 相对于硫酸铜计) 滴加到该催化剂悬浮液中。

再次滗去上清液, 用 50% 葡糖酸 (17g) 和乙二胺 (1.7g, 0.33 当量, 相对于葡糖酸计) 在水 (300ml) 中的充氮混合物替代。然后在连续搅拌和喷射入氮气的同时, 经 25 分钟将硫酸铜五水合物 (4.2g) 在水 (100ml) 中的溶液滴加到催化剂悬浮液中。

滗去上清液, 用硫酸铜五水合物 (3.5g) 和 EDTA 四钠二水合物 (7.0g) 在水 (300ml) 中的充氮溶液代替。经 8 分钟添加 2.5N NaOH(23ml)。滗去上清液, 催化剂在用于以下实施例 29 中所述的二乙醇胺脱氢反应之前用水 (500ml) 冲洗。

实施例 28: 镀铜的铁改性镍海绵催化剂的制备

本实施例示范了同时进行的镍海绵催化剂的电化学置换沉积铜与铁改性的方法。

称量出镍海绵催化剂 (9.0g), 出自 W.R. Grace & Co., Davison Division, Chattanooga, TN 的 Raney® 4200 (假定密度系数 1.16), 再加入到 50% 葡糖酸 (4g)、葡糖酸 (0.5g) 和水 (300ml) 的充入了氮气的温热 (约 40°C - 60°C) 混合物中。将该混合物搅拌 15 分钟, 以便去除表面氧化物。将丙酮 (100ml) 加入到该混合物中, 再搅拌另外 30 分钟。

滗去该催化剂的上清液, 用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.0g) 和 EDTA 四钠二水合物 (14.0g) 在水 (300ml) 中的充氮溶液代替。在连续搅拌和喷射入氮气的同时, 经 30 分钟将 2.5N NaOH(45ml, 2 当量, 相对于硫酸铜计) 滴加到该催化剂悬浮液中。然后, 在连续搅拌和喷射入氮气的同时, 经 45 分钟滴加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.18g)。

再次滗去上清液, 用 50% 葡糖酸 (17g) 和乙二胺 (1.7g, 0.33 当量, 相对于葡糖酸计) 在水 (300ml) 中的充氮混合物替代。然后在连续搅拌和喷射入氮气的同时, 经 25 分钟将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.2g) 在水 (100ml)

中的溶液滴加到催化剂悬浮液中。然后，在连续搅拌和喷射入氮气的同时，经 37 分钟滴加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.18g)。

滗去上清液，用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3.5g) 和 EDTA 四钠二水合物 (7.0g) 在水 (300ml) 中的充氮溶液代替。经 8 分钟添加 2.5N NaOH(23ml)。然后，在连续搅拌和喷射入氮气的同时，经 17 分钟将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.18g) 滴加到该催化剂悬浮液中。滗去上清液，催化剂在用于以下实施例 29 中所述的二乙醇胺脱氢反应之前用水 (500ml) 冲洗。

实施例 29：在实施例 27 和 28 中制备的催化剂在二乙醇胺脱氢为亚氨基二乙酸二钠的反应中的比较

本实施例比较了在实施例 27 和 28 中制备的催化剂用于二乙醇胺脱氢为亚氨基二乙酸二钠的反应的性能。脱氢反应使用在实施例 24 中所述的反应条件，用 5 个反应循环和 6% 催化剂加载量来进行。一般，引入了作为催化剂改性剂的铁的实施例 28 的催化剂比没有作为催化剂改性剂的铁的实施例 27 的催化剂获得了明显更低的甘氨酸和肌氨酸水平。结果在以下表 15 和 16 中给出。

表 15、使用实施例 27 的催化剂的脱氢结果

循环编号	循环时间	甘氨酸收率 (mol%)	肌氨酸收率 (mol%)	DSIDA 收率 (mol%)
1	1 小时 54 分钟	2.69	6.2	87.0
2	2 小时 25 分钟	2.99	8.0	85.1
3	2 小时 45 分钟	3.15	8.3	83.0
4	2 小时 40 分钟	3.02	6.7	84.0
5	2 小时 51 分钟	2.98	6.9	86.4

表 16、使用实施例 28 的催化剂的脱氢结果

循环编号	循环时间	甘氨酸收率 (mol%)	肌氨酸收率 (mol%)	DSIDA 收率 (mol%)
1	2 小时 10 分钟	2.63	5.9	83.0
2	2 小时 36 分钟	3.21	6.7	85.5
3	2 小时 40 分钟	2.72	5.9	86.2
4	2 小时 35 分钟	2.63	5.0	86.1
5	2 小时 42 分钟	2.59	4.4	78.8

以上优选实施方案的描述仅用来向本领域的其它技术人员介绍本发明及其原理和实际应用，使得本领域的其它技术人员可以其多种方式来采纳和应用本发明，可以最好地适应特定应用的要求。因此，本发明不限于以上实施方案，而是可以有多种变化。

至于在本说明书（包括权利要求书）中使用的词语“包括”，“包含”或“含有”，申请人要指出的是，除非文中另有要求，否则这些词语根据它们按开放、而非封闭的方式来解释的这种明确条件来使用，而且在申请人想要在本说明书（包括权利要求）的诠释中所有这些词语都这样来解释。

本文引用的所有 U.S.专利和其它参考文献的全部内容由此引入到本专利中供参考。